

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

## 1. JP63051479A 19880304 RESIN COMPOSITION FOR COATING COMPOUND

**Assignee/Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS

**Inventor(s) :** TANAKA HIROO ; OOKA MASATAKA ; YOSHIDA SADANORI ; KUMADA HAJIME

**Priority (No,Kind,Date) :** JP19392586 A 19860821 X

**Application(No,Kind,Date):** JP19392586 A 19860821

**IPC:** 4C 09D 3/76 A

**Language of Document:** NotAvailable

### **Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the titled composition useful for household electric appliances, having improved pigment dispersibility and weather resistance of coating film extremely improved finish of coating film, by blending a fluoroolefinic polymer of solvent-soluble type with a specific acrylic copolymer in a specified ratio.

**CONSTITUTION:** (A) A fluoroolefinic polymer of solvent-soluble type is blended with (B) an acrylic polymer containing a basic nitrogen atom and/or phosphorus atom in the weight ratio of the component A/B=30W99.9/0. 1W70 to give a blend, which is optionally mixed with (C) a curing agent and/or a curing catalyst to give the aimed composition. The component B contains (i) 0. 05W99.95wt.% basic nitrogen atom-containing monomer and/or phosphorus atom-containing monomer, (ii) 0W30% copolymerizable unsaturated group- containing resin and (III) 0W99.95% other copolymerizable unsaturated monomer. Preferably the components A and B contain a hydroxyl group.

**Legal Status:** There is no Legal Status information available for this patent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-51479

⑬ Int. Cl. 1

C 09 D 3/76  
3/81

識別記号

P F J  
P G F

序内整理番号

7224-4J  
7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑭ 発明の名称 塗料用樹脂組成物

⑮ 特願 昭61-193925

⑯ 出願 昭61(1986)8月21日

⑰ 発明者 田中 博夫 大阪府岸和田市天神山町2-10-10  
⑱ 発明者 大岡 正隆 奈良県奈良市登美ヶ丘6-11-4  
⑲ 発明者 吉田 貞徳 大阪府岸和田市春木旭町38-2  
⑳ 発明者 熊田 肇 大阪府岸和田市戎町7-25  
㉑ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

㉒ 代理人 弁理士 水野 喜夫

明細書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 必須成分として溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) と塩基性空素原子及び/又は環原子を含むアクリル系重合体 (B) が重量割合で (A) / (B) = 30~99.9 / 0.1~70なる混合物に、

必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合してなることを特徴とする塗料用樹脂組成物。

2. アクリル系重合体 (B) が、

(i) 塩基性空素原子含有モノマー及び/又は環原子含有モノマー… 0.05 ~ 99.95 重量%  
(ii) 共重合性不饱和基含有樹脂… 0 ~ 30 重量%  
(iii) その他共重合可能な不饱和モノマー… 0 ~ 99.95 重量%

含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

3. フルオロオレフィン系重合体 (A) が水酸基

を含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

4. アクリル系重合体 (B) が水酸基を含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の塗料用樹脂組成物。

5. アクリル系重合体 (B) が、  
酸無水物基含有モノマーを 0.05 ~ 75 重量% 及び/又は共重合性不饱和基含有樹脂を 0 ~ 30 重量%、その他共重合可能な不饱和モノマーを 0 ~ 99.95 含有する重合体に、

活性水素含有の含空素原子化合物を付加反応せしめたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

6. アクリル系重合体 (B) が、  
エポキシ基含有モノマーを 0.05 ~ 75 重量% 及び/又は共重合性不饱和基含有樹脂を 0 ~ 30 重量%、その他共重合可能な不饱和モノマーを 0 ~ 99.95 重量% 含有する重合体に、

アミン化合物及び/又はアンモニアを付加反応せしめたものであることを特徴とする特許請

特開昭63-51479(2)

求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

7. アクリル系重合体(B)が、  
エポキシ基含有モノマーを0.05～75重量%  
及び／又は共重合性不飽和基含有樹脂を0～30  
重量%、その他共重合可能な不飽和モノマーを  
0～99.95重量%含有する重合体に、  
燐原子に結合した水酸基を有する化合物を付  
加反応せしめたものであることを特徴とする特  
許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂組成物。

8. 共重合性不飽和基含有樹脂が、アクリル系樹  
脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂よりなる  
群から選ばれる少なくとも1種の樹脂であるこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第2項、第4項、  
第5項、第6項、第7項のいずれか1項に記載  
の塗料用樹脂組成物。

9. アクリル系重合体(B)が、n-アクリルメタ  
クリレート、iso-アクリルメタクリレート、  
tert-アクリルメタクリレート、シクロヘキシル  
メタクリレートからなる少なくとも1種の不飽  
和モノマーをアクリル系重合体(B)の全重量

中の25～99.95重量%含むものであることを特  
徴とする特許請求の範囲第2項、第4項、第5  
項、第6項、第7項のいずれか1項に記載の塗  
料用樹脂組成物。

10. 硬化剤がポリイソシアネート化合物であるこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の  
塗料用樹脂組成物。

11. 硬化剤がブラックポリイソシアネート化合物  
であることを特徴とする特許請求の範囲第1項  
に記載の塗料用樹脂組成物。

12. 硬化剤がアミノラストであることを特徴と  
する特許請求の範囲第1項に記載の塗料用樹脂  
組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、顔料分散性および塗膜の耐候性に優  
れた塗料用樹脂組成物に関する。

(従来の技術とその限界)

溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体は特開

昭57-34107号、同59-102961号および同59-  
102962号公報などに開示されている如き既によく  
知られているものではあるが、かかる公知の技術  
に従って塗料化された塗料は、酸化チタンの如き  
白色系顔料に対する顔料分散性においては比較的  
良好であるものの、その他の無機顔料、加えて有  
機顔料に対する顔料分散性は、塗料溶液の凝聚や  
分離などの現象が生ずる難点があって、満足すべき  
ものであるとは言い難い。

他方、これら上述した如き欠点を解消すべく特  
公昭59-46964号公報、特開昭59-41321号および同  
59-51953号公報などに記載されているような発明  
においては、重合性二重結合を含有するフッ素樹  
脂の存在下にビニル単量体を重合せしめるといっ  
た形の変性フッ素樹脂が提案されおり、こうした  
変性フッ素樹脂は顔料分散性が良好であるとして  
扱われてはいるけれども、本発明者らの検証した  
處では、カーボンブラックの如き無機顔料に対し  
ては比較的良好な顔料分散性を示すものの、有機  
系の顔料に対しては、十分なる顔料分散性を具備

していないものであることが判明した。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、前記した如き従来技術における  
種々の欠点を克服するために鋭意検討した結果、  
溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)と  
塩基性空素原子及び／又は燐原子を含むアクリル  
系重合体(B)が重量割合で(A)/(B)=30  
～99.9/0.1～70なる混合物に、必要に応じて硬  
化剤及び／又は硬化触媒を混合してなる塗料用樹  
脂組成物が無機系のものはもとより有機系の顔料  
に対しても優れた顔料分散性を示すことを見い出し、  
本発明を完成させるに至った。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明は、必須成分とし  
て溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)  
と塩基性空素原子及び／又は燐原子を含むアクリ  
ル系重合体(B)が重量割合で(A)/(B)=30  
～99.9/0.1～70なる混合物に、必要に応じて硬  
化剤及び／又は硬化触媒を混合してなる顔料分

放性に優れた塗料用樹脂組成物に関するものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明に使用する前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分は、フルオロオレフィンを必須成分とする重合体であってフルオロオレフィンの単独重合体又は2種以上のフルオロオレフィンの共重合体、もしくはフルオロオレフィンとその他フルオロオレフィンと共に重合可能なモノマーとの共重合体を包含するものである。

フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ベンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、またはトリフルオロメチル・トリフルオロビニルエーテル、ベンタフルオロエチル・トリフルオロビニルエーテルもしくは、ヘプタフルオロプロピル・トリフルオロビニルエーテルの如きバーフルオロアルキル・バーフルオロビニルエーテルなどが代

ルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルプロピルビニルエーテル、ア-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン、ア-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシランまたはア-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシランなどの加水分解性シリル基を含有するモノマー：メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブロピルビニルエーテル、イソブロピルビニルエーテル、n-アチルビニルエーテル、イソアチルビニルエーテル、tert-アチルビニルエーテル、n-ベンチルビニルエーテル、n-ヘキシリビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルまたはフェニルエチルビニルエーテルの如きアルキルビニルエーテルもしくは置換アルキルビニルエーテル類：シクロベン

表的なものであり、就中、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、またはヘキサフルオロプロピレンの使用が好ましい。これらのフルオロオレフィン単量体は単独でも2種以上の併用であってもよい。

更にフルオロオレフィン以外の構成モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルアロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシベンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシリビニルエーテル等の水酸基を含有するビニルエーテル類：ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリアロキシラン、ビニルメチルジエトキシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、メチ

チルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテルまたはメチルシクロヘキシリビニルエーテルの如きシクロアルキルビニルエーテル類：ビニル2,2-ジメチルプロパンエート、ビニル2,2-ジメチルブタノエート、ビニル2,2-ジメチルベンタノエート、ビニル2,2-ジメチルヘキサノエート、ビニル2,2-ジメチルブタノエート、ビニル2-エチル-2-メチルブタノエート、ビニル2-エチル-2-メチルベンタノエート、ビニル3-クロロ-2,2-ジメチルプロパンエート、酢酸ビニル、アロビオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、C<sub>9</sub>の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、C<sub>10</sub>の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、またはステアリン酸ビニルなどの脂肪族カルボン酸ビニル：シクロヘキサンカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-tert-アチル安息香酸ビニルの如き環状構造を有するカルボン

特開昭63-51479(4)

該ビニルエステル類：エチレン、プロピレンもしくはブテン-1の如き $\alpha$ -オレフィン類：塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く各種ハロゲン化オレフィン類：ステレン、 $\alpha$ -メチルステレンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物：メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、もしくはシクロヘキシルメタアクリレートの如きメタアクリル酸エステル類：メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシアクリレートの如きアクリル酸エステル類が代表的なものである。

かかるその他の共重合可能な不飽和モノマーのうち、本発明の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の重合収率を高めるという観点、および当該重合体の有機溶媒に対する溶解性を高めるという観点から、(置換)アルキルビニルエーテル類またはシクロアルキルビニルエーテル類の少なくとも一種を併用することが特に好ましい。又、本発明のフルオロオレフィン系重合体(A)

成分として水酸基を含有したものを用い、かつ該水酸基と反応性を有する硬化剤と組合わせて使用することが耐候性、耐溶剤性などの観点から好ましい。

このような水酸基を含有した溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体の市販品の例としては、旭硝子製のルミフロン、LF-100、LF-200、LF-300、LF-302、LF-400、LF-700などが挙げられる。

前記した各不飽和モノマー成分から本発明の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するに際して、耐候性などの観点からフルオロオレフィンモノマーの使用量は全不飽和モノマー中の10~70重量%、好ましくは20~60重量%に管理される。

前記した各不飽和モノマー成分を用いて溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を調製するには、ラジカル重合開始剤の存在下で、塊状重合、溶液(加圧)重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法を適用できるが、溶液

重合法によるのが最も簡便である。

その際用いられるラジカル重合開始剤としては、アセチルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、メチルエチルケトンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、tert-ブチルハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ジ-tert-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、tert-ブチルバーオキシベンゾエート、tert-ブチルバーオキシオクトエート、tert-ブチルバーオキシアセテート、tert-ブチルバーオキシビラートの如きバーオキサイド類：アゾビスイソブチロニトリルまたはアゾビスイソバレノニトリルの如きアゾ系化合物などが代表的なものとして挙げられる。

また重合時に用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、オクタンの如き炭化水素系：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエステル系：アセト

ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサンの如きケトン系：ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドンの如きアミド系：またはメタノール、エタノール、n-ブロブノール、iso-ブロブノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルの如きアルコール系溶剤、あるいは、これらの混合物などが代表的なものとして挙げられる。しかしながら、これら溶剤のうち、本発明になる塗料用樹脂組成物に任意成分として用いられる後述の硬化剤成分がポリイソシアネート化合物もしくはブロックポリイソシアネート化合物である場合、アルコール系溶剤の使用は避けるべきである。

本発明になる溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分として、水酸基を含有しつつ分子量の高い溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分を得ようとする場合には、重合時の

特開昭63-51479(5)

ゲル化を防止する目的で公知慣用のアミン類、2, 2, 6, 6-テトラ置換ビペリジン化合物もしくは1, 2, 2, 6, 6-ベンタ置換ビペリジン化合物を添加することが好ましい。また、分子量調節剤としてラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカブトエタノールまたは $\alpha$ -メチルスチレン・ダイマーの如き各種の連鎖移動剤をも使用することができる。

重合反応にさいして、その反応温度としては-20~130°Cなる範囲内が適当であるし、また反応圧力としては1~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは5~60kg/cm<sup>2</sup>なる範囲内が適当である。このようにして得られる溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性の観点から1,000~100,000なる範囲内が好ましい。

次に前記したアクリル系重合体(B)成分について説明する。

本発明における前記したアクリル系重合体(B)成分の重要な点は、優れた顔料分散性を付与する

酸黒水物基含有モノマーと共重合性不饱和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不饱和モノマーの重合体に、活性水素を含有する含窒素原子化合物を付加反応せしめる方法、

④ 米国特許2,949,445号明細書に開示されている如く、エボキシ基含有モノマーと共重合性不饱和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不饱和モノマーの重合体に、アミン化合物及び／又はアンモニアを付加反応せしめる方法、等がある。

またアクリル系重合体(B)成分に燐原子を含有せしめる方法としては、

④ 燐原子含有モノマーと共重合性不饱和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不饱和モノマーを重合する方法、

⑤ エボキシ基含有モノマーと共重合性不饱和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不饱和モノマーの重合体に、燐原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめる方法、などがあり、

⑥ 更に、水酸基含有モノマーと共重合性不飽

ために燐基性窒素原子及び／又は燐原子を必須的に含有していることである。

本発明で使用するアクリル系重合体(B)成分は、

(i) 前記した如く燐基性窒素原子及び／又は燐原子を必須的に含有するものであるが、

その他、アクリル系重合体(B)成分は任意成分として、

(ii) 共重合性不饱和基含有樹脂あるいは、

(iii) その他共重合可能な不饱和モノマーを含むものである。

以下、本発明で使用するアクリル系重合体(B)成分の調製法について説明する。

アクリル系重合体(B)成分に燐基性窒素原子を含有せしめる方法としては、

① 燐基性窒素原子含有モノマーと共重合性不饱和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不饱和モノマーを重合する方法、

② 特開昭59-56423号、特開昭60-188407号及び特開昭60-188417号公報に開示されている如く、

和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不饱和モノマーの重合体に5溴化燐を付加反応せしめる方法も可能である。

アクリル系重合体(B)成分は、燐基性窒素原子及び燐原子を両方含有したものでもよいし、それぞれ別個に含有する重合体を混合したものでもよい。

次に、前記した①~⑥の方法について更に詳しく説明する。

● アクリル系重合体(B)成分を①の方法により調製する方法。

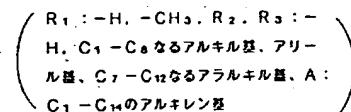
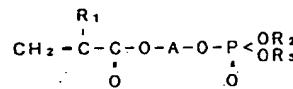
この方法で使用する燐基性窒素原子含有モノマーとしては、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドもしくはN-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有アミド系不饱和モノマー類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのジアルキ

特開昭63-51479(6)

ルアミノアルキル(メタ)アクリレート類:あるいは、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルアミノプロビル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ビロリジニルエチル(メタ)アクリレートまたはビペリジルエチル(メタ)アクリレートなどがある。

● アクリル系重合体(B)成分を④の方法により調製する方法。

この方法で使用する環原子含有モノマーとしては、一般式



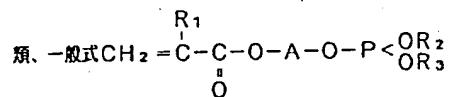
で示されるジアルキル(メタ)アクリロイロキシアルキルホスフェート類もしくは(メタ)ア

得られるアクリル系共重合体(B)成分に対してさらにハイレベルの顔料分散性の向上を期待する場合に使用される。

前記した共重合性不飽和基含有樹脂としては、不飽和モノマー類と共重合性の不飽和結合を有する油又は脂肪酸で変性されたいわゆるアルキド樹脂、又は不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有する不飽和基含有ポリエステル樹脂あるいは不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有するアクリル系樹脂などが好ましい。

そのような不飽和基含有ポリエステルとしては特公昭45-22011号、同46-20502号、同44-7134号、特開昭48-78233号、同50-58123号などで知られている様に共重合性不飽和基を有する原料成分を必須として、他の原料成分と反応させて得られる樹脂骨格中に共重合性不飽和基を保有せしめたもの、あるいは特公昭49-47916号、同50-6223号などの様にまず共重合性不飽和基をもたない飽和ポリエステル中を得たのち、その飽和ポリエステルに存在する水酸基又はカルボキシル基などの官能基と

クリロイルオキシアルキルアシッドホスフェート



(R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>、A:前掲)で示されるジアルキル(メタ)アクリロイロキシアルキルホスファイト類もしくは(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、又はアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物、グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートなどエポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸又は亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化物、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロビル(メタ)アクリレートなどがある。

アクリル系重合体(B)成分を前記①又は④の方法により調製するに際して、共重合性不飽和基含有樹脂は必要に応じて使用されるものであり、

か、さらにジエポキシ化合物を反応させてエポキシ基を導入し、それらの官能基と反応性を有する官能基とビニル基をもった化合物、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドのように酸クロライド基とビニル基を有するもの、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基とビニル基を有するもの、ビニルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシランなどのアルコキシラノール基とビニル基を有するもの、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水基とビニル基を有するもの、フマル酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基とビニル基を有するもの、2-ヒドロキシプロビル(メタ)アクリレート～ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基とビニル基を有するものなどのビニル系モノマーを飽和ポリエステルに付加させて得られるものなどがある。

また、前記した不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有するアクリル系樹脂としては、

特開昭 63-51479(7)

予め、水添基、カルボキシル基、エポキシ基などの官能基を有する不飽和モノマーを必須成分として共重合を行ない、これらの官能基を有するアクリル系共重合体に前記した飽和ポリエステルと共に重合性不飽和基を導入したのと同様に、アクリル系樹脂中に含有される官能基との反応性を有する官能基とビニル基をもった化合物、例えば、(メタ)アクリル酸クロライドのような酸クロライド基とビニル基を有するもの、グリシル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基とビニル基を有するもの、ビニルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシランなどのアルコキシシラノール基とビニル基を有するもの、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などの酸無水基とビニル基を有するもの、フマル酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基とビニル基を有するもの、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートへキサメチレンジイソシアネート等モル付加物、イソシアネートエチルメタクリレートなどのイソシアネート基とビニル基を有するもの

などの不飽和モノマーをアクリル系樹脂に付加させてえられるものなどがある。これらの共重合性不飽和基含有樹脂は、変性物の顔料分散性がよくなることが知られている(例えば、特開昭 50-58123号、同 57-202354号)  $M_w/M_n = 2 \sim 25$  の範囲内にあるように、本発明になるアクリル系重合体(B)成分の  $M_w/M_n$  比を調節するためには使用するのが主目的であり、場合によってはその樹脂組成、分子量、使用量などによりさらに乾燥性なども向上させることができる。

そして前記した共重合性不飽和基含有樹脂を使用する場合の使用量は、えられる溶剤可溶形フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系共重合体(B)成分との相溶性の観点からアクリル系重合体(B)成分の全重量の30重量%以下、好みくは 0.1~20重量%である。

次に前記した共重合性不飽和基含有樹脂としての共重合可能なアルキド樹脂及び不飽和基含有ポリエステル樹脂について具体的に説明する。

このような、アルキド樹脂及び不飽和基含有ボ

リエステル樹脂は、オクチル酸、ウラリル酸、ステアリン酸もしくは「バーサティック酸」(シェル社製の合成脂肪酸)の如き飽和脂肪酸:オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸もしくはリシノール酸の如き不飽和脂肪酸:「バモリン 200もしくは300」(米国ハーキュレス社製の合成乾性油脂脂肪酸)、支那桐油(脂肪酸)、あまに油(脂肪酸)、脱水ひまし油(脂肪酸)、トール油(脂肪酸)もしくは綿実油(脂肪酸)、大豆油(脂肪酸)、オリーブ油(脂肪酸)、サラワード油(脂肪酸)、ひまし油(脂肪酸)もしくは米糠油(脂肪酸)の如き(半)乾性油(脂肪酸):または水添やし油脂肪酸、やし油脂肪酸もしくはバーム油脂脂肪酸の如き不乾性油(脂肪酸)などの油又は脂肪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用して、或は使用しないでエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチメロールプロパン、ネオベンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリトール、ベ

ンタエリスリトールまたはソルビトールの如き多価アルコールの1種または2種以上と、安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、テトラクロロ(無水)フタル酸、ヘキサクロロ(無水)フタル酸、テトラブロモ(無水)フタル酸、トリメリット酸、「ハイミック酸」、(無水)こはく酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、アジビン酸、セバチン酸またはしゅう酸などのカルボン酸の1種または2種以上とを常法により、さらに必要に応じて、「カーデュラE」などの脂肪酸のグリシルエステルのようなモノエポキシ化合物、「エビクロン 200もしくは400」「エビコート 828もしくは1001」のようなポリエポキシ化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートもしくは4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのジイソシアネート類、これらのジイソシアネート類と上記多価アルコール

特開昭63-51479(8)

や水との付加反応により得られるポリイソシアネート類、またはジイソシアネート類同士の(共)重合により得られるイソシアヌル環を有するポリイソシアネート類の1種または2種以上で前記多価アルコールやカルボン酸の一部を置き換えて、常法により反応させて得られるようなものが適当である。

又前記した共重合性不飽和基含有樹脂として用いられる共重合可能な不飽和基含有のアクリル系樹脂としては、後述するアクリル系共重合体(B)成分の調製に際して使用した不飽和モノマー類の中から所望の官能基を有する不飽和モノマーを必須成分として所望のモノマー組成にて常法により共重合させて得られるようなものが適当である。

本発明においては、アクリル系重合体(B)成分は、前記①又は④の方法により塩基性空素原子及び/又は環原子含有モノマー 0.05 ~ 99.95 重量%、共重合性不飽和基含有樹脂0~30重量%以外に、その他の共重合可能な不飽和モノマーを0~99.95 重量%使用して、調製されるものである。

2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジブロモブロビル(メタ)アクリレートまたはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチル-モノブチルフマレートまたはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類とマレイイン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック

前記共重合可能な不飽和モノマーとして、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種のアクリル系不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好もしくは30~99.95 重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

前記したn-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレート以外のその他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、D-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロビル(メタ)アクリレート、iso-ブロビル(メタ)アクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、

酸」(日立化成工業製品)、テトラクロルフル酸もしくはデシニルこはく酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物；ビニルエトキシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシブロビルトリメトキシランなどのシリコン系モノマー類；グリシジル(メタ)アクリレート、(B-メチル)グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水トリメリット酸のビニルエステルなどの酸無水物基含有モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチル-モノブチルフマレートまたは、ポリブロビレングリコールあるいは

ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アラクセルFM、FAモノマー(ダイセル化学樹脂、カプロラクトン付加モノマー)の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不饱和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類あるいはこれらとミーカプロラクトンとの付加物などの水酸基含有モノマー、フル酸もしくはイタコン酸の如き不饱和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」(シェル社製のビニルエステル)の如きビニルエステル類；「ビスコート8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM」(大阪有機化学製の含フッ素系アクリルモノマー)、バーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジーバーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-iso-プロピルバーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートの如き(バ-)フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類もしくは不饱和ポリカルボン酸エステル類などの含フッ素重合性化合物；

エン、キシレン、ソルベッソ100、150(シェル石油化学製)、スワゾール1000、1500(丸善石油株)などの芳香族系炭化水素類、ローヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、LAWS(シェル石油化学製)などの脂肪族系あるいは脂環族系炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、iso-ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルマロソルブなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、セロソルブアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル系溶剤類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤などが使用される。なお、後述する硬化剤としてポリイソシアネート類を使用する場合には、アルコール系溶剤を使用することが出来ないのは、いうまでもない。このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては、耐候性、塗装作業性などの観点から5,000から200,000な

あるいは(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのオレフィン類などの官能基をもたないビニル系モノマー類がある。

上記のその他の共重合可能な不饱和モノマーは、塗装作業性、耐候性などの塗膜性能などの観点から各モノマー成分の使用量と組み合せを決定すればよい。

アクリル系重合体(B)成分を①又は④の方法により調製する方法としては、塩基性窒素原子含有モノマー、環原子含有モノマー、その他の共重合可能な不饱和モノマー、共重合性不饱和基含有樹脂を用いて公知慣用の共重合反応法、又はグラフト共重合反応法を駆使して遂行できるものであり、そのさいアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルバーオキシド(BPO)、t-ブチルバーエンゾエート(TBPB)、t-ブチルハイドロバーオキシド、ジ-t-ブチルバーオキシド(DTBP)、クメンハイドロバーオキシド(CHP)などのラジカル発生重合触媒を単独又は数種類を混合して使用する。また、その際、使用する溶剤としてはトル

ル範囲内が好ましい。

● 次にアクリル系重合体(B)成分を前記した②の方法により調製する方法について説明する。

アクリル系重合体(B)成分を②の方法により調製するに際して使用する酸無水物基含有モノマーとしては、前記の酸無水物基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05～75重量%であり、好ましくは0.05～50重量%である。

又必要に応じて使用される共重合性不饱和基含有樹脂は前記の①又は④の調製の際に用いたものと同一のものが使用できる。その使用量はアクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。その他の共重合可能な不饱和モノマーとしては、前記の①又は④の調製の際に用いた不饱和モノマーのうち、酸無水物基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不饱和モノマーとしては、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不饱和

特開昭63-51473(10)

モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の観点から好ましい。

又②の方法で用いる活性水素を含有する含窒素原子化合物としては、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジプロピルエチレンジアミンの如きN,N-ジアルキルエチレンジアミン類；N,N-ジメチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロピレンジアミン、N,N-ジプロピル-1,3-プロピレンジアミンの如きN,N-ジアルキル-1,3-プロピレンジアミン類；N,N-ジメチル-1,4-テトラメチレンジアミン、N,N-ジエチル-1,4-テトラメチレンジアミン、N,N-ジプロピル-1,4-テトラメチレンジアミンの如きN,N-ジアルキル-1,4-テトラメチレンジアミン類；N,N-ジメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン、N,N-ジエチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン。

れた重合体中の酸無水物基に、前記活性水素を含有する含窒素原子化合物を付加反応させる際、活性水素を含有する含有窒素原子化合物の活性水素基/酸無水物基の当量比が0.1~1となる様な比率で反応させるのが好ましい。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては、耐候性、塗装作業性などの観点から5,000~200,000なる範囲内が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を前記した③の方法により調製する方法。

アクリル系重合体(B)成分を③の方法により調製するに際して使用するエポキシ基含有モノマーとしては、前記エポキシ基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05~75重量%であり好ましくは0.05~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基含有樹脂は、前記①又は④の調製の際に用いたものと同一のものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%

ミン、N,N-ジプロピル-1,6-ヘキサメチレンジアミンの如きN,N-ジアルキル-1,6-ヘキサメチレンジアミン類；N-(2-アミノエチル)モルホリン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(4-アミノブチル)モルホリン、N-(6-アミノヘキシル)モルホリンの如きN-アミノアルキルモルホリン類；N-(2-アミノエチル)ビロリジン、N-(3-アミノブロピル)ビロリジンの如きN-アミノアルキルビロリジン類；N-(2-アミノエチル)ビペリジン、N-(3-アミノブロピル)ビペリジン類；またはジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノブタノール、ジエチルアミノブタノール、ジメチルアミノヘキサノール、ジエチルアミノヘキサノールの如き3級アミノ基を含有するアミノアルコール類等がある。

酸無水物基含有モノマーと共に重合性不飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④の方法と同一の方法で得ることができる。このようにして調製さ

以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては前記の①又は④の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、エポキシ基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことが、フルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

エポキシ基含有モノマーと、共重合性不飽和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得るとができる。

エポキシ基含有重合体に付加反応せしめるアミン化合物としては、tert-ブチルアミン、エタノールアミン、エチルアミン、tert-オクチルアミ

ン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン等がある。

エポキシ基に付加反応させる際、エポキシ基1当量に対して1級アミノ基又は2級アミノ基が0.8当量以上となる様な割合で、またアンモニアが0.8モル以上となる様な割合で反応させるのが好ましい。

このようにして得られるアクリル系重合体（B）成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から 5,000～200,000 なる範囲内が好ましい。

- アクリル系重合体(B)成分を前記した⑤の方法により調製する方法。

アクリル系重合体(B)成分を③の方法により調製するに際して使用するエポキシ基含有モノマーとしては、前記エポキシ基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05～75重量%であり、好ましくは0.05～50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不飽和基含有樹脂は、前記①又は④の調製の際に用いたも

のと同一のものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。

その他の共重合可能な不飽和モノマーとしては、前記①又は④の調製の際に用いた不飽和モノマーのうち、エポキシ基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不飽和モノマーとしては、n-アブチルメタクリレート、iso-アブチルメタクリレート、tert-アブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和モノマーをアクリル系重合体( B )成分の全重合中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体( A )との相溶性の観点から好ましい。

エポキシ基含有モノマーと、共重合性不飽和基含有樹脂及び／又はその他共重合可能な不飽和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得ることができる。

## エポキシ基含有重合体に付加反応せしめる焼原

子に結合した水酸基を有する化合物としては、燐酸もしくはそのエステル類、ポリ燐酸、亜燐酸もしくはそのエステル類、ホスホン酸もしくはそのエステルなどが代表的なものである。

そして前記ホスホン酸の具体例としてはフェニルホスホン酸、D-メチルフェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、シクロヘキシリホスホン酸、ベンジルホスホン酸などがある。前記各種酸類のエステルとしては、燐酸モノメチル、燐酸モノエチル、燐酸モノプロピル、燐酸モノブチル、燐酸モノオクチル、燐酸モノベンチル、燐酸モノヘキシリ、燐酸モノラウリル、燐酸モノシクロヘキシリ、燐酸モノベンジル、燐酸モノフェニル、燐酸モノメタクリロイルオキシエチル、燐酸モノアクリロイルオキシエチル、燐酸ジメチル、燐酸ジエチル、燐酸ジプロピル、燐酸ジブチル、燐酸ジベンチル、燐酸ジヘキシリ、燐酸ジオクチル、燐酸ジラウリル、燐酸ジシクロヘキシリ、燐酸ジベンジル、燐酸ジフェニル、燐酸ジメタクリ

酸モノラウリル、 $\alpha$ -メチルフェニルホスホン酸モノフェニル、ブチルホスホン酸モノメチル、ブチルホスホン酸モノブチル、ブチルホスホン酸モノオクチル、ブチルホスホン酸モノフェニル、ベンジルホスホン酸モノブチル、ベンジルホスホン酸モノオクチル、ベンジルホスホン酸モノフェニルなどがある。また、前記した如き分子中に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有する燐酸エステルもしくは亞燐酸エステルの(共)重合体、さらに前記した如き燐酸、亞燐酸、ホスホン酸類、燐酸モノエステル類などの1分子中に2個以上の燐に結合した水酸基を含有する化合物とモノエポキシ化合物もしくはポリエポキシ化合物を反応せしめて得られるP-OH基を有する2-ヒドロキシアルキルエステル類も使用することができる。エポキシ基に上記の燐原子に結合した水酸基を有する化合物を付加反応せしめる際、エポキシ基に対する燐原子の当量比は燐原子に結合した水酸基の数により異なるが、概ね0.1~1.0の範囲が好ましい。

$\alpha$ -ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種の不饱和モノマーをアクリル系重合体(B)成分の全重量中の25~99.95重量%、好ましくは30~99.95重量%含むことがフルオロオレフィン系重合体(A)との相溶性の観点から好ましい。

水酸基含有モノマーと、共重合性不饱和基含有樹脂及び/又はその他共重合可能な不饱和モノマーとの重合体は、前記①又は④と同一の方法で得ることができる。

水酸基含有重合体に5酸化燐を付加反応せしめる際、使用する水酸基含有アクリル系重合体の水酸基価および分子量に応じて、付加反応時に反応生成物をゲル化させない範囲内で適宜5酸化燐の使用量を決定しなければならない。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から5,000~200,000なる範囲内が好ましい。

このようにして得られるアクリル系重合体(B)成分の数平均分子量としては耐候性、塗装作業性などの観点から5,000~200,000なる範囲内が好ましい。

● アクリル系重合体(B)成分を、前記した⑥の方法、即ち水酸基含有ポリマーに5酸化燐を付加反応せしめて調製する方法。

前記⑥の方法において使用する水酸基含有モノマーとしては、前記した水酸基含有モノマーが使用できる。その使用量は0.05~75重量%であり、好ましくは0.05~50重量%である。

又、必要に応じて使用される共重合性不饱和基含有樹脂は、前記①又は④の調製の際に用いたものと同一のものが使用できる。その使用量は、アクリル系重合体(B)成分の全重量中の30重量%以下である。

その他の共重合可能な不饱和モノマーとしては、前記①又は④の調製の際に用いた不饱和モノマーのうち、水酸基と反応するもの以外のものが使用できる。該共重合可能な不饱和モノマーとしては、

ましい。

以上のようにして調製された溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分は、特定の混合比で混合される。アクリル系重合体(B)成分が0.1wt%未満では顔料分散性が不十分となり、70wt%以上であると溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分の長所である耐候性を生かすことが出来ない。従って、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合比(重量比)は、(A)/(B)=30~99.9/0.1~70、特に好ましくは(A)/(B)=30~99.1~70の範囲が選ばれる。

かくして得られた溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分の混合物に、必要に応じて硬化剤及び/又は硬化触媒を混合することができる。

本発明で使用できる硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、アミノプラスチック等がある。

特開昭63-51479(13)

ポリイソシアネート化合物の代表例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；またはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類などの有機ジイソシアネート、あるいはこれら有機ジイソシアネートと、多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂または水などとの付加物、さらには上掲した有機ジイソシアネート同士の重合体やイソシアネート・ピウレット体などが挙げられるが、かかる各種のポリイソシアネート化合物の代表的な市販品の例を挙げれば「バーノック D-750, -800, D.N.-950, -970, -980, -981 または15-455」（大日本インキ化学工業製品）、「デスマジュール L, N, H L または L L」（西ドイツ国バイエル社製品）、「タケネート D-102, -202, -110 N または -123 N」（武田

有する化合物の使用が望ましい。

アミノプラストの代表的なものとしてはメラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミンまたはスピログアナミンの如きアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはグリオキザールの如きアルデヒド系化合物成分とを、公知慣用の方法により反応させて得られる縮合物あるいはこれらの各縮合物をアルコール類でエーテル化せしめて得られるものなどが挙げられるが、通常、塗料用として使用されているものであれば、いずれも使用できることは勿論である。

そのうちでも、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>なるアルコール類で部分的に、あるいは完全にエーテル化せしめたものが好ましく、かかるアミノプラスチ的具体例としては、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、アチルエーテル化メチロールメラミンまたはイソブ

業品工業製品)、「コロネットL.H.L.EH  
または203」(日本ポリウレタン工業製品)あ  
るいは「デュラネット24A-90EX」(旭化成工  
業製品)などである。

また、ブロックポリイソシアネート化合物の代表例としては、上掲した如き各種のポリイソシアネート化合物を公知慣用のブロック化剤でブロック化せしめて得られるものを指称し、かかるブロックポリイソシアネート化合物の代表的な市販品の例を挙げれば「バーノック D-550」(大日本インキ化学工業製品)、「タケネート D-815-N」(武田薬品工業製品)、「アディトール(ADITOL) VXL-80」(ヘキスト合成樹脂品)または「コロネート2507」(日本ポリウレタン工業製品)などである。これらの(ブロック)ポリイソシアネート化合物のうち、前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の点からは、とくに「コロネート2507またはEH」あるいは「バーノック DN-980 または-981」の如き、分子中にイソシアヌレート基を

チルエーテル化メチロールメラミン、あるいはそれらの縮合物などが挙げられる。

とくに、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分との相溶性の観点からはメチルエーテル化メチロールメラミンの使用が望ましい。

そして、本発明において硬化剤を使用する場合は、溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体(A)成分とアクリル系重合体(B)成分との混合物100重量部に対して、硬化剤1~50重量部(いずれの成分も固形分を基準として)なる範囲内が適当である。

本発明において、さらに必要に応じて硬化触媒を用いることができる。かかる硬化触媒の代表的なものとしては、硬化剤成分として（ブロック）ポリイソシアネート化合物を用いる場合、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミンまたはジメチルアミノエタノールなどが挙げられるし、また硬化剤としてアミノプラスチックを用いる場合、バラトルエンスルホン酸、燐酸または燐酸のアル

キルエステル、あるいは「ベッカミン P-198」（大日本インキ化学工業製品）または「ネイギュア 155、2500X、X-49-110、5225もしくは3525」（アメリカ国キング社製品）などで代表されるジノニルナフタレンジスルホン酸、ドテシルベンゼンスルホン酸またはそれらの有機アミンプロック化合物などが挙げられる。

また溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体（A）成分及び／又はアクリル系重合体（B）成分に加水分解性シリル基含有モノマーを使用した場合は、硬化触媒としてはブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、テープチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、イソホロジアミン、イミダゾール、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくはナトリウムメチラートの如き堿基性化合物；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジ

アセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレートもしくはジブチル錫マレートの如き含金属化合物；p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、塩酸、モノアルキル塩酸、ジアルキル塩酸、B-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの塩酸エステル、モノアルキル亜塩酸もしくはアルキル亜塩酸の如き酸性化合物などが挙げられる。

そして、これらの硬化触媒を使用する場合、その添加量は前掲の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体（A）成分とアクリル系重合体（B）成分の混合物の固形分重量 100部に対して、0.01～10重量部なる範囲内が適当であり、かかる硬化触媒の添加量は主として硬化温度および硬化時間によって適宜決定される。

かくして得られる本発明になる塗料用樹脂組成物は、通常、顔料を加えて使用されるが、加えないで使用することも何等差しつかえない。顔料の具体例としては、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、鉄黒、銅クロムブラック、銅・鉄・マ

ンガンブラック、黄鉛、カドミウムイエロー、オーカー、チタンイエロー、ジンクロメート、弁柄、亜鉛・鉄ブラック、カドミウムレッド、クロムバーミリオン、マンガンバイオレット、鉛青、群青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、チタン・コバルト・ニッケル・亜鉛グリーン、ビリシャン、エマラルドグリーン、コバルトグリーン、ガオリン、ペントナイト、シリカホワイト、アルミナホワイト、石膏、白亜、沈降性炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、バライトの如き無機系の顔料、B-ナフトール系、B-オキシナフトエス系、ナフトールAS系、アセト酢酸アリド系、ビラゾロン系、アセト酢酸エステル系、フタロシアニン系、アントラキノン系、イソジゴ系、ベリレン系、ベリノン系、ジオキサン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、金屈錫塩系、フルオルビン系、キノフタロン系の如き有機系の顔料、金粉末、銀粉末、真ちゅう粉末、アルミニウム粉末または銅粉末の如き金屬粉末、鱗片状雲母に酸化チタン処理を施したものなどが挙げられる。

本発明組成物には、さらに必要に応じて各種樹脂類、溶剤類をはじめ流動調整剤、色分れ防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤などの如き公知慣用の各種添加剤を加えることができる。このことである。

前記各種樹脂類の代表的なものには、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートの如き繊維素系樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、（B）成分以外のアクリル系重合体、オイルフリーアルキド樹脂、アルキド樹脂またはエポキシ樹脂などがある。

さらに、溶剤類としては前記溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体（A）成分を調製するさいの溶剤として前掲されたようなもの、およびそれらの混合物が使用できるが、前記硬化剤成分として（プロック）ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、かかる溶剤として、イソシアネート基と反応するものの使用を避けなければならないことは言うまでもない。

特開昭63-51479(15)

而して、本発明組成物はスプレー塗装、刷毛塗り、ロールコーティングなどの如き公知慣用の方法により塗布され、そして前記硬化剤としてポリイソシアネート化合物を用いる場合には、室温から120℃までの温度で焼付けられ、それ以外の硬化剤を用いる場合には、60～250℃までの温度で、5秒間～40分間焼付けられて硬化塗膜を形成することができる。

(実施例)

次に本発明を参考例、実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何等、限定されるものではない。なお以下において部および%は特に断りのない限りすべて重量基準である。

参考例1 (溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) の調製例)

窒素で充分置換した1ℓのステンレス製オートクレーブにエチルビニルエーテル100g、ビニル2,2-ジメチルプロパノエート150g、メチルイソブチルケトン315g、アソビスイソバレロニトリル3g、tert-ブチルバーオキシオクトエート5gおよび1,2,2,6,6-ペンタメチルビペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン250gを圧入し、搅拌しながら55℃で15時間反応させ、さらに85℃に昇温し4時間反応を継続して、不揮発分68%の水酸基を有する。溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-1と略称する。

参考例2 (溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) の調製例)

窒素で充分置換した1ℓのステンレス製オートクレーブにエチルビニルエーテル100g、ビニル2,2-ジメチルプロパノエート150g、メチルイソブチルケトン315g、アソビスイソバレロニトリル3g、tert-ブチルバーオキシオクトエート5gおよび1,2,2,6,6-ペンタメチルビペリジン3gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン250gを圧入し、搅拌しながら55

℃で15時間反応させ、さらに85℃に昇温し4時間反応を継続して、不揮発分60%の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-2と略称する。

参考例3 (溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) の調製例)

窒素で充分置換した2ℓのステンレス製オートクレーブにメチルイソブチルケトン150gおよびn-アブタノール80g、オルトジ酸メチル20g、「バーブチルPV」(日本油脂製のラジカル重合開始剤)10g、ビニルトリメトキシシラン200g、エチルビニルエーテル100g、「ペオバー9」(オランダ固シェル社製の、C<sub>9</sub>なるアルキル基を有するカルボン酸ビニルエステル)200gを仕込んだ。次いでクロロトリフルオロエチレン400g、テトラフルオロエチレン100gを圧入し、以下参考例1と同様の方法で反応させ、不揮発分79%の溶剤可溶型フルオロオレフィン系重合体 (A) の溶液を得た。以下、この重合体溶液をA-3と略称する。

参考例4 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

搅拌装置、温度計、N<sub>2</sub>ガス導入管を備えた4つロフラスコにトルエン300部、酢酸ブチル500部を仕込み80℃に昇温し、80℃でn-アブチルメタクリレート600部、メチルメタアクリレート220部、β-アドロキシエチルメタアクリレート120部、ジメチルアミノエチルメタクリレート50部、メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート10部、トルエン200部、t-ブチルバーオクトエート30部、アソビスイソブチロニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下したのち、80℃で約15時間保持して不揮発分50%のアクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下、この重合体溶液をB-1と略称する。

参考例5～7 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

第1表に示した不饱和モノマーを使用する以外は参考例4と同様にして、アクリル系重合体 (B) の溶液を得た。それぞれの重合体溶液の不揮発分を同表に示す。

第1表

	参考例			
	5	6	7	
仕込量	n-ブチルメタクリレート i-ブチルメタクリレート tert-ブチルメタクリレート シクロヘキシルメタクリレート メチルメタクリレート エチルメタクリレート n-ブチルアクリレート	600 500 70 300 100 100 100	600 500 300 100 70 80	
成形部	ジメチルアミノエチルメタクリレート ジエチルアミノエチルメタクリレート メタクリロイルオキシエチルアシドホスフェート β-ヒドロキシエチルアクリレート メタクリル酸	100 100 10 120 10	100 100 10 120 50	
不揮発分 (%)	50	50	50	
参考例 (B)	B-2	B-3	B-4	

## 参考例8 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例4で使用したものと同様な4つ口フラスコにトルエンの700部を仕込んで、窒素雰囲気中で110℃に昇温し、次いでここにn-ブチルメタクリレート730部、ステレン200部、無水マレイ

メタクリレート110部、トルエン200部、t-ブチルバーオクトエート30部、アソビスイソブチロニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下したのち、80℃で約15時間保持して、不揮発分50%の重合体溶液を得た。次いで窒素ガスで充分置換したオートクレーブに、この重合体溶液を1250部、ジメチルアミン20部、トルエン20部を仕込んで密閉して90℃で48時間、加熱下、混合保持して不揮発分50%のアクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-6と略称する。

## 参考例10 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例4で使用したものと同様な4つ口フラスコにトルエン300部、酢酸ブチル500部を仕込み80℃に昇温し、80℃でn-ブチルメタクリレート700部、メチルメタクリレート170部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート120部、グリシルメタクリレート10部、トルエン200部、t-ブチルバーオクトエート30部、アソビスイソブチロニトリル30部から成る混合物を4時間かけて滴下したのち、80℃で約15時間保持して、不揮発分50%

ン酸70部、アソビスイソブチロニトリル10部、tert-ブチルバーオキシオクトエート10部、tert-ブチルバーオキシベンゾエート5部およびトルエン300部からなる混合物を3時間に亘って滴下し、かかるのち同温度に15時間保持して反応を続行せしめ、不揮発分が50%の重合体を得た。次いでこの重合体溶液を100℃に降温させ、ここにN,N'-ジメチル-1,3-プロピレンジアミン72.9部を仕込み、同温度に12時間保持して脱水閉環したのち、減圧下にトルエン100部を留去して縮合水を除去せしめた。そのあと、n-ブタノール174部を添加して不揮発分50%のアクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-5と略称する。

## 参考例9 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例4で使用したものと同様の4つ口フラスコにトルエン300部、酢酸ブチル500部を仕込み80℃に昇温し、80℃でn-ブチルメタクリレート600部、メチルメタクリレート170部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート120部、グリシル

の重合体溶液を得た。次いで塩酸モノブチル10部とトルエン10部を加えて80℃で4時間保持しアクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液をB-7と略称する。

## 参考例11 (不飽和基含有ポリエステル樹脂 (C-1) の合成)

脱水装置、温度計、反応生成水除去装置、N<sub>2</sub>ガス導入管を備えた4つ口フラスコにイソフタル酸513部、無水マレイン酸19部、アジピン酸106部、ネオベンチルグリコール391部、トリメチロールアロバン83部、ベンタエリスリトール30部、消泡剤0.005部を仕込んで180℃に昇温し、同温度に2時間保持したのち、3時間かけて220℃まで昇温し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で酸価が9以下になるまで同温度に保持してから、不揮発分が約50%となるようにトルエン/酢酸ブチル=50/50(重量比)で、稀釈して不揮発分50.0%、粘度O、酸価4.2、OH価67の不飽和基含有ポリエステル樹脂 (C-1) を得た。

## 参考例12 (アルキド樹脂 (C-2) の合成)

特開昭63-51479(17)

脱水ヒマシ油脂肪酸 382部、無水マレイン酸 5部、無水フタル酸 349部、ネオベンチルグリコール 134部、トリメチロールプロパン 98部、ベントエリスリトール 100部、消泡剤 0.005部を仕込む。他は参考例11と同様にして、不揮発分 50.0%、粘度  $\eta$ 、酸価 3.0、OH価 45、油長 40%の脱水ヒマシ油変性のアルキド樹脂 (C-2) を得た。

参考例13 (不飽和基含有アクリル系樹脂 (C-3) の合成)

搅拌装置、温度計、N<sub>2</sub>ガス導入管を備えた4つロフラスコにトルエン 300部、酢酸ブチル 500部を仕込み、115℃に昇温し、115℃でスチレン 200部、メチルメタクリレート 300部、ブチルメタクリレート 417部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート 58部、トルエン 200部、t-ブチルバーオクトエート 30部、ジ-tert-ブチルバーオキシド 5部から成る混合物を4時間かけて滴下し、約15時間、115℃に保持したのち、無水マレイン酸 25部を投入して、さらに 115℃で、酸価が約 7 になるまで保持して、不揮発分 50.0%、粘度  $\eta$ 、酸

価 7.5の不飽和基含有アクリル系樹脂 (C-3)を得た。

参考例14 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例4で使用したのと同様の4つロフラスコに、参考例11でえられた不飽和基含有ポリエステル樹脂 (C-1) 100部、トルエン 250部、酢酸ブチル 500部およびt-ブチルバーオクトエート 2部とスチレン 100部、n-ブチルメタアクリレート 650部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート 100部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 90部、メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート 10部からなる不飽和モノマー混合物 950部のうち、まず 150部を仕込み 80℃に昇温し 1時間保持したのち、30分で 90℃に昇温し 90℃でモノマー混合物の残り 800部、トルエン 200部、t-ブチルバーオクトエート 70部、t-ブチルバーベンゾエート 10部からなる混合物を 6 時間かけて滴下し、その後約 15 時間 90℃で保持して不揮発分 50%のアクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液を B-8 と略称する。

参考例15 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例14において、不飽和基含有ポリエステル樹脂 (C-1) のかわりに参考例12で得られたアルキド樹脂 (C-2) を用いた以外は、同様の方法で不揮発分 50%のアクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液を B-9 と略称する。

参考例16 (アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例14において、不飽和基含有ポリエステル樹脂 (C-1) のかわりに参考例13で得られた飽和含有アクリル系樹脂 (C-3) を用いた以外は、同様の方法で不揮発分 50%のアクリル系共重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液を B-10 と略称する。

参考例17 (比較対照用アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例4において、不飽和モノマーを以下の通りにした以外は同様の方法で比較対照用アクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液を B'-1 と略称する。

n-ブチルメタアクリレート	600部
メチルメタアクリレート	280部
$\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート	120部
(計)	1000部

参考例18 (比較対照用アクリル系重合体 (B) の調製例)

参考例4において、不飽和モノマーを以下の通りにした以外は同様の方法で比較対照用アクリル系重合体 (B) の溶液を得た。以下この重合体溶液を B'-2 と略称する。

ジメチルエチルアミノメタクリレート	100部
スチレン	100部
メチルメタアクリレート	350部
n-ブチルメタアクリレート	200部
$\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート	100部
ブチルアクリレート	90部
アクリル酸	10部
(計)	950部

## (実施例及び比較例)

参考例1～18で得られた溶剤可溶型フルオロオレフィン重合体(A)、アクリル系重合体(B)を用いて第2表に示す如く所定の割合で混合し、顔料分散性の評価を行った。

まず前記所定の割合で混合したもの用いて、所定の練肉条件で練肉した後のエナメルベースの顔料の分散状態を判定した。更に所定の割合で硬化剤及び/又は硬化触媒を混合しガラス板上に流し塗りを行い、所定の条件で乾燥及び/又は硬化したのち光沢を測定した。結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、本発明により得られる塗料用樹脂組成物は極めて優れた顔料分散性を示す。

以下余白

第2表

	実験例													比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	
E <sup>14</sup>	A - 1	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	100	80	80	
	A - 2																
	A - 3																
	B - 1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20				
	B - 2																
	B - 3																
	B - 4																
	B - 5																
	B - 6																
	B - 7																
	B - 8																
	B - 9																
	B - 10																
	B' - 1																
	B' - 2																
G	バーノック DN-960 <sup>21</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	10	25			10	10	10	
	スミマール M-100-C <sup>22</sup>										12						
	ココナート 2507 <sup>41</sup>										1						
	Nacure 5225 <sup>51</sup>										1						
	DBTDA <sup>61</sup>										1						
	既製生地	80℃20分	四左	80℃20分	80℃20分	80℃20分	四左	四左	四左								
分 き 代 替	五	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
	五	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
	青	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
	青	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
比較	田	90	89	88	88	88	88	85	85	84	84	83	83	80	80	80	80
	系	90	90	89	91	91	92	94	93	93	93	93	93	93	93	93	93
	内	90	90	89	87	90	90	95	94	93	93	93	93	91	90	93	90

【注】 1) すべて圓形分割合である  
 2) 大日本インキ化学工業製、ポリイソシアネート化合物  
 3) 住友化学製、メチルエーテル化メラミン樹脂  
 4) 日本ポリウレタン工業製、ブロックポリイソシアネート化合物  
 5) アメリカ国キング社製の硬化触媒  
 6) ジアチル錫シアセテート  
 7) 以下の条件で混練した後のエナメルベースの顔料の凝集の有無、チクソ性の有無を口視で判定した。  
 • 黒…MA-100 PWC 3%  
     (三交化成工業製)  
 • 赤…ファストゲンレッドYE PWC10%  
     (大日本インキ化学工業製)  
 • 青…ファストゲンブルーNK PWC10%  
     (大日本インキ化学工業製)  
 の条件で、サンドミルにて60分間混練した。

＜判定基準＞

○…優秀
△…やや不良
×…不良

8) 60度鏡面反射率(%)で表示した。

(発明の効果)

本発明になる塗料用樹脂組成物は、家電用などの一般焼付け、建築物、瓦またはPCMなどのコイルコーティングなどの外装用として、あるいは自動車用、詳細には自動車のエナメル塗料、メタリックベース塗料またはクリヤー塗料として、さらにはガラス、セラミックス製品の表面保護膜として適用することができ、また剥離性良好な基体の上に本組成物を塗装し乾燥せしめたのち、剥離性良好な基体から剥離してフィルム状として使用することができるが、決して上記の適用範囲にのみ限定されるものではない。また、本発明になる塗料用樹脂組成物は各種の顔料に対する混合性が優れているため、塗膜仕上がりが従前のものと比較して格段に良い塗膜を形成することができる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**